

09/744149

PC EP 99/04640

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 14 SEP 1999

WIPO PCT

EP 99/4640

Bescheinigung

EJUV

EP 99/4640

Die Daimler-Benz Aktiengesellschaft in Stuttgart/Deutschland, die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV in München/ Deutschland und die Henkel - Teroson GmbH in Heidelberg, Neckar/Deutschland haben eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen"

am 21. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die Anmeldung ist auf die DaimlerChrysler AG in Stuttgart/Deutschland, die Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV in München/Deutschland und die Henkel Teroson GmbH in Heidelberg, Neckar/ Deutschland umgeschrieben worden.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 09 J und B 60 R der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 11. August 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Waasmaier

Waasmaier

Aktenzeichen: 198 32 629.7

A 9161
 06.90
 11.98

683 1000-43

Daimler-Benz Aktiengesellschaft
Stuttgart

FTP/P pö-mw
04.06.1998

Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.
München

Henkel Teroson GmbH
Heidelberg

Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente. Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der erhaltenen Klebeverbindung.

Auf den verschiedensten technischen Gebieten werden heute Gegenstände miteinander verklebt. Insbesondere werden bisher übliche Schweißverbindungen durch Verklebungen ersetzt. Dazu werden hochfeste, widerstandsfähige Klebeverbindungen benötigt. Dies gilt vor allem auch bei der Herstellung von Kraftfahrzeugen. Bei dieser Bauweise ist von Nachteil, daß für eine Reparatur oder für das Recycling die einzelnen verklebten Bauteile der Kraftfahrzeu-

ge nur schwer, zeitlich aufwendig und gewaltsam, z. Bsp. mittels Hammer und Meißel, Sägen oder Schweißen, wieder getrennt werden können.

Gattungsgemäße Klebstoffsysteme sind z. Bsp. aus der US 45 99 273 bekannt. Diese Druckschrift betrifft oberflächenaktive Stoffe, deren oberflächenaktive Wirkung durch Zusatzkomponenten in Form von photolabilen Schutzgruppen blockiert ist. Durch die Einwirkung von Strahlung werden die Schutzgruppen entfernt, und die oberflächenaktive Wirkung wird wieder hergestellt. Bei derartigen oberflächenaktiven Stoffen kann es sich auch um reversibel aufbringbare Beschichtungen handeln. Hochfeste Klebeverbindungen sind damit aber nicht realisierbar.

Aus der DE 92 16 278 U1 sind Haftklebstoffe bekannt, mit denen Bauteile von Kraftfahrzeugen miteinander reversibel verbunden werden können. Auch damit sind keine hochfesten Klebeverbindungen realisierbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Klebstoffsysteme der oben genannten Art bereitzustellen, mit welchen hochfeste Klebeverbindungen herstellbar sind, welche auf einfache Weise eine gezielte mechanische Trennung der miteinander verklebten Gegenstände ermöglichen.

Die Lösung besteht darin, daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reak-

11.24.05.99

tion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch folgende Verfahrensschritte aus:

- Herstellen einer Klebeverbindung unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Klebstoffsystems,
- Desaktivieren der Klebeverbindung durch Energieeintrag,
- Trennen der Gegenstände voneinander.

Das erfindungsgemäße Klebstoffsystem bzw. das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht also die Herstellung hochfester Klebeverbindungen mittels grundsätzlich bekannter Hochleistungsklebstoffe auf der Basis von Polyurethanen, Polyharnstoffen bzw. Epoxidharzen, welche durch Energiezufuhr gezielt geschwächt und somit wieder gelöst werden können. Dabei werden die Molmasse und/oder die Vernetzungsdichte des Klebstoff-Basispolymers, also der Klebstoffkomponente, stark verändert. Dies führt zum Verlust der mechanischen Festigkeit des Klebstoffs. Die miteinander verklebten Gegenstände können somit jederzeit leicht auf einfache Weise mechanisch voneinander getrennt werden. Dies bedeutet eine erhebliche Zeit- und Kostenersparnis.

Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen. Die Zusatzkomponente kann dem erfindungsgemäßen Klebstoffsystem nach Art eines Additivs einfach beigemischt sein.

Die Zusatzkomponente kann durch Eintrag von Wärmeenergie, z. Bsp. Wärmeleitung, Konvektion bzw. IR-Strahlung, oder durch Eintrag

von Strahlungsenergie geeigneter Wellenlänge, insbesondere Mikrowellen, aktivierbar sein.

Es können auch Zusatzkomponenten verwendet werden, welche mit der Klebstoffkomponente ohne weitere Aktivierung spontan reagieren. In diesem Fall sollten die Zusatzkomponenten blockiert, d.h. in ihrer Reaktivität herabgesetzt sein. Dies kann durch Anbindung von Schutzgruppen, durch Verkapselung bzw. Mikroverkapselung oder durch Komplexierung mit einem anorganischen Komplexbildner realisiert werden. Die Blockierung ist dann vorzugsweise ebenfalls durch Eintrag von Wärmeenergie, z. Bsp. Wärmeleitung bzw. Konvektion und/oder durch Eintrag von Strahlungsenergie, insbesondere Mikrowellen bzw. IR-Strahlung, aktivierbar.

Geeignete Zusatzkomponenten sind z. Bsp. organische Amine oder organische Säuren. Organische Basen bewirken eine basenkatalysierte Spaltung des Epoxid-Rückgrats bzw. der Urethan- bzw. Harnstoffbindungen im Polymerrückgrat der entsprechenden Polymere. Das Epoxidrückgrat kann auch durch organische Säuren gespalten werden.

Die organischen Amine und Säuren werden in ihrer Reaktivität blockiert, indem sie mit Schutzgruppen versehen oder in Kapseln oder Mikrokapseln, insbesondere aus Aminoharz eingeschlossen werden. Amine können auch in einem Metallhalogenidkomplex komplexiert werden, vorzugsweise mit Lithiumbromid oder Natriumchlorid. Diese Methoden zur Deaktivierung sind z. Bsp. aus der organischen Synthesechemie oder bei Depotwirkstoffen prinzipiell bekannt.

M 24.08.99
5

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß die Klebstoffkomponente chemisch modifiziert ist. Die chemische Modifizierung besteht darin, daß eine oder mehrere Strukturkomponenten chemisch an die Klebstoffkomponente gebunden, vorzugsweise einpolymerisiert sind. Die Strukturkomponenten sind so gewählt, daß sie mit der Zusatzkomponente reagieren, so daß sie abgebaut werden. Dadurch wird auch die Klebstoffkomponente geschwächt bzw. völlig zerstört.

Bevorzugte Strukturkomponenten sind Triazinderivate. Werden Triazine in die Klebstoffkomponente einpolymerisiert, entstehen Cyanurat-Reste im Polymerrückgrat. Der Triazinring bewirkt bei einer Reaktion mit einem Amin die Zersetzung der Cyanurat-Reste über eine Aminolyse. Damit zerfällt auch die Klebstoffkomponente.

Die erfindungsgemäßen Klebesysteme können zur Verklebung von Gegenständen aus Metall, Kunststoffen, Glas oder Textilien, jeweils für sich oder untereinander, verwendet werden. Sie sind besonders geeignet zur Herstellung von Serienklebstoffen, die insbesondere im Automobilbau Anwendung finden.

Im folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

I. Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

Es wurden S2-Prüfstäbe (DIN 53455) mit den Abmessungen 140 cm x 10 cm x 3 cm hergestellt. Sie wurden aus einem feuchtehärtenden PUR-Klebstoff auf der Basis von Diphenylmethandiisocyanat und Po-

lyetherpolyol gegossen und 10 Tage gehärtet. Die Zugfestigkeit wurde bei 23°C und 50 % rel. Feuchte geprüft. Die Zugfestigkeit betrug 8 MPa.

II. Beispiel 2

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 3 Ma-% eines Lithiumbromid/Triaminoethylamin-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 8 MPa.

III. Beispiel 3

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 4 Ma-% Aminoharz-verkapseltes Octylamin zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 7 MPa.

IV. Beispiel 4

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 3 Ma-% eines Natriumchlorid/4,4'-Diaminodiphenylmethan-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 7 MPa.

V. Deaktivierung der Klebeverbindung

Die gemäß den Beispielen 1, 3 und 4 gefertigten Prüfstäbe wurden 30 min. auf 175°C erhitzt. Danach wiesen sie folgende Zugfestigkeiten auf:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel): 0,52 MPa

Beispiel 3: 1,02 MPa

Beispiel 4: 0,42 MPa

VI. Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde wie unter I. verfahren, wobei ein Prepolymer zum Einsatz kam, in dem 22 Ma-% des Polyetherpolyols durch ein mit Diphenylmethandiisocyanat umgesetztes 2,4,6-Tris-(ω -hydroxy-polyalkoxy)-1,3,5-triazin ersetzt wurden. Die Zugfestigkeit des reinen gehärteten Polymers (nicht als Klebstoff formuliert) betrug 1,1 MPa.

VII. Beispiel 6

Es wurde wie unter VI. verfahren, wobei dem Polyurethanklebstoff vor dem Gießen 4 Ma-% eines Natriumchlorid/4,4'-Diaminodiphenylmethan-Komplexes zugefügt wurden. Die Zugfestigkeit der so gefertigten Prüfstäbe betrug 1,2 MPa.

VIII. Deaktivierung der Klebeverbindung

Die gemäß den Beispielen 5 und 6 gefertigten Prüfstäbe wurden 30 min. auf 175°C erhitzt. Danach wiesen sie folgende Zugfestigkeiten auf:

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel): 1,2 MPa

Beispiel 6: 0,2 MPa

IX. Beispiel 7

2 g Tris-(4-aminophenoxy)-1,3,5-triazin, gelöst in 10g Anilin, wurden bei 90°C mit 44g Bisphenol-A-diglycidether homogen vermischt und zur Herstellung von Prüfstreifen in Formen wie unter I. gegossen. Die Härtung erfolgte über 18 Stunden bei 90°C. Mittels dynamisch-mechanischer Analyse wurde die Glasübergangstemperatur des erhaltenen Materials mit $T_g = 99^\circ\text{C}$ bestimmt. Beim Erhitzen auf 120°C bildete sich eine klebrige Masse ohne mechanische Festigkeit.

X. Beispiel 8

13,5 g des Reaktionsproduktes aus 150g Bisphenol-A-diglycidether mit 15g Tris-(4-aminophenoxy)-1,3,5-triazin wurden mit 2,7g Trimethyl-1,6-diaminohexan unter Zusatz von 3g N-tert. Butyloxycarbonyl-aminooctan in Formen analog IX. gegeben und bei 40°C über 20 Stunden gehärtet. Die Untersuchung mittels dynamisch-mechanischer Analyse ergab eine Glasübergangstemperatur von $T_g = 80^\circ\text{C}$. Nach Erwärmen auf eine Temperatur von 200°C über mindestens 30 min erfolgte eine schnelle Erhöhung der Glasübergangstemperatur. Das Material versprödete so stark, daß es bereits durch die geringen Beanspruchungen im DMA-Meßgerät brach.

Daimler-Benz Aktiengesellschaft
Stuttgart

FTP/P pö-mw
04.06.1998

Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.
München

Henkel Teroson GmbH
Heidelberg

Patentansprüche

1. Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reaktion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.
2. Klebstoffsystem nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Zusatzkomponente der Klebstoffkomponente beigemischt ist.

3. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Zusatzkomponente durch Wärmeenergie und/oder durch
Strahlungsenergie aktivierbar ist.
4. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Zusatzkomponente durch mindestens eine Schutzgruppe
und/oder durch Verkapselung und/oder durch Einschluß in anor-
ganische Strukturen in ihrer Reaktivität blockiert ist und
die Blockierung durch Energieeintrag aufhebbar ist.
5. Klebstoffsystem nach Anspruch 4,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Blockierung durch Wärmeenergie und/oder durch Strah-
lungsenergie aufhebbar ist.
6. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß es als Zusatzkomponente ein oder mehrere organische Amine
aufweist.
7. Klebstoffsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß es eine Klebstoffkomponente auf der Basis von Epoxidhar-
zen und als Zusatzkomponente ein oder mehrere organische Säü-
ren aufweist.

M 24.05.99
11

8. Klebstoffsystem nach Anspruch 6 oder 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Amin bzw. die Säure in Kapseln oder Mikro kapseln,
vorzugsweise aus Aminoharz, eingeschlossen sind.
9. Klebstoffsystem nach Anspruch 6 oder 7,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß das Amin in einen Metallhalogenid-Komplex, insbesondere
mit Lithiumbromid und/oder Natriumchlorid, eingebunden ist.
10. Klebstoffsystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die Klebstoffkomponente mittels mindestens einer chemisch
an die Klebstoffkomponente gebundenen Strukturkomponente mo-
difiziert ist, wobei die Strukturkomponente so ausgewählt
ist, daß durch die Aktivierung der Zusatzkomponente eine che-
mische Reaktion mit der Strukturkomponente unter zumindest
teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.
11. Klebstoffsystem nach Anspruch 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die mindestens eine Strukturkomponente in die Klebstoff-
komponente einpolymerisiert ist.
12. Klebstoffsystem nach Anspruch 10 oder 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß die mindestens eine Strukturkomponente mindestens ein
Triazinderivat ist.

13. Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der Klebeverbindungen zwischen diesen Gegenständen,
g e k e n n z e i c h n e t d u r c h
folgende Verfahrensschritte:
- Herstellen einer Klebeverbindung unter Verwendung eines Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
 - Desaktivieren der Klebeverbindung durch Energieeintrag,
 - Trennen der Gegenstände voneinander.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Energieeintrag durch Wärmezufuhr, insbesondere mittels Wärmeleitung bzw. Konvektion und/oder elektromagnetische Strahlung, insbesondere Infrarotstrahlung bzw. Mikrowellen, erfolgt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 14,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß Gegenstände aus Metall, Kunststoffen, Glas oder Textilien jeweils für sich oder untereinander verklebt werden.
16. Verwendung des Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 12 bzw. des Verfahrens nach einem der Ansprüche 13 bis 15 zur Verklebung von Bauteilkomponenten in Kraftfahrzeugen.
17. Verwendung des Klebstoffsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Serienklebstoffen.

Daim 28 456/

M 24.06.99
13

Daimler-Benz Aktiengesellschaft
Stuttgart

FTP/P pö-mw
04.06.1998

Fraunhofer Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.
München

Henkel Teroson GmbH
Heidelberg

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Klebstoffsystem zur Bildung reversibler Klebeverbindungen mit mindestens einer polymeren Klebstoffkomponente auf der Basis von Polyurethanen und/oder Polyharnstoffen und/oder Epoxidharzen und mindestens einer Zusatzkomponente. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, daß die mindestens eine Zusatzkomponente mindestens eine funktionelle Gruppe aufweist, welche durch Energieeintrag aktivierbar ist, derart, daß eine chemische Reaktion mit der Klebstoffkomponente unter zumindest teilweisem Abbau der Klebstoffkomponente erfolgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum reversiblen Verkleben von Gegenständen und gezielten Lösen der Klebeverbindungen zwischen diesen Gegenständen, unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Klebstoffsystems.

.o.O.o.